

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-239157

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl. D03D 15/12
D01F 9/22
D06M 15/333
H01M 8/02
// D06M101:28
D06M101:40

(21)Application number : 2002-038830 (71)Applicant : TOHO TENAX CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.2002 (72)Inventor : SHIMAZAKI KENJI
TANAKA SHINTARO
TAKAMI YUSUKE

(54) POLYACRYLONITRILE-BASED CARBON FIBER SPUN YARN WOVEN FABRIC,
CARBON FIBER SPUN YARN WOVEN FABRIC ROLL AND METHOD FOR PRODUCING
CARBON FIBER SPUN YARN WOVEN FABRIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber spun yarn woven fabric having a high grade as a spun yarn woven fabric product and a high product ratio without causing winding wrinkles on a roll inner surface (the other surface of a spun yarn woven fabric) when the spun yarn woven fabric is rolled with one surface in the PAN-based carbon fiber spun yarn woven fabric as an outer surface during rolling.

SOLUTION: The PAN-based carbon fiber spun yarn woven fabric has 2-10 mNcm bending resistance A of the one surface, 5.5-30 ratio of B/A of the bending resistance B of the other surface to that A of the one surface and preferably $\leq 3.5 \text{ m}\Omega$ electrical resistivity value in the thickness direction, 0.20-0.50 mm thickness and 60-150 g/m² weight.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-239157
(P2003-239157A)

(43) 公開日 平成15年8月27日(2003.8.27)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト [*] (参考) |
|--------------------------------------|------|----------------|-------------------------|
| D 0 3 D 15/12 | | D 0 3 D 15/12 | Z 4 L 0 3 3 |
| D 0 1 F 9/22 | | D 0 1 F 9/22 | 4 L 0 3 7 |
| D 0 6 M 15/333 | | D 0 6 M 15/333 | 4 L 0 4 8 |
| H 0 1 M 8/02 | | H 0 1 M 8/02 | P 5 H 0 2 6 |
| // D 0 6 M 101:28 | | D 0 6 M 101:28 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2002-38830(P2002-38830)

(22) 出願日 平成14年2月15日(2002.2.15)

(71) 出願人 000003090

東邦テナックス株式会社
東京都文京区本郷二丁目38番16号

(72) 発明者 島崎 賢司

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナ
ックス株式会社内

(72) 発明者 田中 慎太郎

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナ
ックス株式会社内

(74) 代理人 100083688

弁理士 高畑 靖世

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物、炭素繊維紡績糸織物ロール、及び炭素繊維紡績糸織物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維紡績糸織物における一方の面を巻回時の外面として、前記紡績糸織物が巻回する場合、ロール内面(前記紡績糸織物における他方の面)に巻き皺を生ぜず、紡績糸織物の製品としての品位が高く、製品率も高いPAN系炭素繊維紡績糸織物を提供する。

【解決手段】 一方の面の剛軟度Aが2~10mN/cmであり、前記一方の面の剛軟度Aと、他方の面の剛軟度Bとの比B/Aが5.5~30であり、好ましくは、厚さ方向の電気抵抗値が3.5mΩ以下であり、厚さが0.20~0.50mm、目付が60~150g/m²であるPAN系炭素繊維紡績糸織物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一方の面の剛軟度Aが2～10mN/cmであり、前記一方の面の剛軟度Aと、他方の面の剛軟度Bとの比B/Aが5.5～4.5であるポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物。

【請求項2】 厚さ方向の電気抵抗値が3.5mΩ以下である、請求項1に記載のポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物。

【請求項3】 厚さが0.20～0.50mm、目付が60～150g/m²である請求項1に記載のポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物。

【請求項4】 ポリアクリロニトリル系酸化繊維紡績糸織物の一方の面のみを、濃度1～20質量%の樹脂水溶液によりコーティング処理し、樹脂の含浸深さが前記紡績糸織物厚さに対して5～35%のポリアクリロニトリル系酸化繊維紡績糸織物を得、前記コーティング処理後のポリアクリロニトリル系酸化繊維紡績糸織物を、不活性ガス雰囲気下、温度1300～2500℃で0.5～10分間加熱処理することを特徴とするポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物の製造方法。

【請求項5】 ポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物の一方の面のみを、濃度1～20質量%の樹脂水溶液によりコーティング処理し、樹脂の含浸深さが前記紡績糸織物厚さに対して5～35%のポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物を得、前記コーティング処理後のポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物を、不活性ガス雰囲気下、温度1300～2500℃で0.5～10分間加熱処理することを特徴とするポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物の製造方法。

【請求項6】 請求項1に記載のポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物における剛軟度Aの面を巻回時の外面として、前記紡績糸織物が直径70～350mmの芯材に巻回されてなる炭素繊維紡績糸織物ロール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、断熱性に優れ、厚さが薄く且つ電気伝導性が良いと共に巻回時及び／又は巻回後に巻き皺が発生しないポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維紡績糸織物、紡績糸織物の製造方法、及びその紡績糸織物を筒状に巻回してなるロールに関する。

【0002】

【従来の技術】PAN系炭素繊維紡績糸織物は、耐熱性、断熱性に優れているので、耐熱材や断熱材等に应用され、また通電性が良いので、電極材等に应用されている。特に、薄いシート状のPAN系炭素繊維紡績糸織物は、高分子電解質型燃料電池用の炭素繊維材料として有用な素材である。

【0003】これらの用途への応用に際しては、PAN系炭素繊維紡績糸織物は、樹脂、セラミック、触媒等を

用いる、撥水处理や、電解質膜との一体化処理などの連続処理が施される場合がある。この場合、効率の良い連続処理が望まれるため、上記紡績糸織物は長尺の巻き形状(ロールの形態)で使用される。また、製品出荷に際しても通常その製品形態は長尺のロールである。

【0004】図5は、長尺のロール72の一例を示すもので、芯材74の周囲にPAN系炭素繊維紡績糸織物76を渦巻状に巻回している。

【0005】しかし、PAN系炭素繊維紡績糸織物は賦形性が良い場合であっても、そのロール72に巻回したPAN系炭素繊維紡績糸織物76は、ロール72中心Pを基準として内側表面78に、幅方向の巻き皺80が発生し易く、このため紡績糸織物の製品としての品位が低下し、製品率が低下する問題がある。また、PAN系炭素繊維紡績糸織物は、上記撥水处理や、電解質膜との一体化処理などの連続処理が施される場合、剛性が高くなる。紡績糸織物の剛性が高くなると、賦形性が悪くなり、ロールの内側表面における巻き皺は更に発生し易くなり、紡績糸織物の製品としての品位が低下し、製品率が低下する問題はますます大きくなる。

【0006】高分子電解質型燃料電池用電極材には、前述のように従来よりPAN系酸化繊維紡績糸織物に樹脂等を含有させ、圧縮処理した後に炭素化したPAN系炭素繊維紡績糸織物がある。この炭素繊維材料は、電池のコンパクト化の為、より薄くて電極材特性が良好で均一な炭素繊維紡績糸織物が求められている。

【0007】しかし、電極材製造原料として供給される炭素繊維紡績糸織物ロールは、前述のようにロール内面に幅方向の巻き皺が多く存在し、これらが均一な電極材の製造に支障を来している場合がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、解決すべき上記問題について鋭意検討した結果、高分子電解質型燃料電池用電極材に炭素繊維紡績糸織物を応用するには、次の特徴を有する炭素繊維紡績糸織物が好ましいと考えた。

(1)炭素繊維紡績糸織物の一方の表面は、巨視的には平滑な面であるが、微視的には酸素や水素との接触効率が高く、通気性の良い、粗な表面であること。

(2)炭素繊維紡績糸織物の他方の表面は、高分子電解質膜との密着性が良い表面であること。即ち巨視的にも微視的にも平滑な面であること。

(3)炭素繊維紡績糸織物が、撥水处理や、電解質膜との一体化処理等を連続的に処理可能な物性を有すること。

(4)(3)の処理は、紡績糸織物の剛性を高め、賦形性を悪くするため、紡績糸織物をロールの形態にする場合、ロール内面に巻き皺が発生し易くなるものであるが、(3)の処理を施す場合でも、ロール内面に巻き皺を発生しない炭素繊維紡績糸織物であること。

【0009】本発明者等は、更に検討を重ねた結果、一方の面の剛軟度（後述する測定方法により測定して得られる物性値）Aが所定範囲にあり、前記一方の面の剛軟度Aと、他方の面の剛軟度Bとの比 B/A が所定範囲にあるPAN系炭素繊維紡績糸織物は、上記の好ましい特徴を有する炭素繊維紡績糸織物であることを知得した。

【0010】また、このPAN系炭素繊維紡績糸織物は、PAN系酸化繊維紡績糸織物若しくはPAN系炭素繊維紡績糸織物の一方の面のみ樹脂をコーティング処理し、必要に応じて圧縮処理し、次いで不活性ガス雰囲気下、加熱処理することによって製造できることを知得した。

【0011】更に、上記PAN系炭素繊維紡績糸織物における剛軟度Aの面（A面）を巻回時の外面として、前記紡績糸織物が巻回されてなる炭素繊維紡績糸織物ロールは、ロール内面（剛軟度Bの面（B面））に巻き皺がないことを知得し、本発明を完成するに至った。

【0012】従って、本発明の目的とするところは、上記問題を解決したPAN系炭素繊維紡績糸織物、炭素繊維紡績糸織物ロール、及び炭素繊維紡績糸織物の製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成する本発明は、以下に記載するものである。

【0014】〔1〕 一方の面の剛軟度Aが $2 \sim 10 \text{ mNcm}$ であり、前記一方の面の剛軟度Aと、他方の面の剛軟度Bとの比 B/A が $5 \sim 45$ であるポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物。

【0015】〔2〕 厚さ方向の電気抵抗値が $3.5 \text{ m}\Omega$ 以下である、〔1〕に記載のポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物。

【0016】〔3〕 厚さが $0.20 \sim 0.50 \text{ mm}$ 、目付が $60 \sim 150 \text{ g/m}^2$ である〔1〕に記載のポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物。

【0017】〔4〕 ポリアクリロニトリル系酸化繊維紡績糸織物の一方の面のみを、濃度 $1 \sim 20$ 質量％の樹脂水溶液によりコーティング処理し、樹脂の含浸深さが前記紡績糸織物厚さに対して $5 \sim 35$ ％のポリアクリロニトリル系酸化繊維紡績糸織物を得、前記コーティング処理後のポリアクリロニトリル系酸化繊維紡績糸織物を、不活性ガス雰囲気下、温度 $1300 \sim 2500^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 10$ 分間加熱処理することと特徴とするポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物の製造方法。

【0018】〔5〕 ポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物の一方の面のみを、濃度 $1 \sim 20$ 質量％の樹脂水溶液によりコーティング処理し、樹脂の含浸深さが前記紡績糸織物厚さに対して $5 \sim 35$ ％のポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物を得、前記コーティング処理後のポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物を、不活性ガス雰囲気下、温度 $1300 \sim 2500^\circ\text{C}$ で

$0.5 \sim 10$ 分間加熱処理することと特徴とするポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物の製造方法。

【0019】〔6〕 〔1〕に記載のポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物における剛軟度Aの面を巻回時の外面として、前記紡績糸織物が直径 $70 \sim 350 \text{ mm}$ の芯材に巻回されてなる炭素繊維紡績糸織物ロール。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】本発明のPAN系炭素繊維紡績糸織物は、一方の面の剛軟度Aが $2 \sim 10 \text{ mNcm}$ であり、前記一方の面の剛軟度Aと、他方の面の剛軟度Bとの比 B/A が $5 \sim 45$ である。

【0022】この紡績糸織物を巻回して形成したロールは、剛軟度Aの面をロール中心から外側に、剛軟度Bの面を内側になるように紡績糸織物を巻回した場合、炭素繊維紡績糸織物ロールの剛軟度Bの面に巻き皺が発生するのを抑制する効果が高い。

【0023】紡績糸織物における剛軟度Aが 2 mNcm 未満の場合は、紡績糸織物が柔らか過ぎて剛軟度Aの面に皺が発生し易い、並びに、剛軟度Aの面が巨視的に平滑な面になりにくいなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0024】紡績糸織物における剛軟度Aが 10 mNcm を超える場合は、剛軟度Aの面を外側にする紡績糸織物ロールのB面に巻き皺が発生し易い、並びに、紡績糸織物を高分子電解質型燃料電池用電極材として応用時、ガスの拡散性が低下する、及び電池性能が低下するなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0025】剛軟度Aと剛軟度Bとの比 B/A が $5 \sim 5$ 未満の場合は、剛軟度Aの面を外側にする紡績糸織物ロールの巻き皺発生抑制効果が低下し、B面に巻き皺が発生し易くなるので好ましくない。

【0026】剛軟度Aと剛軟度Bとの比 B/A が 45 を超える場合は、剛軟度Aの面を外側にする紡績糸織物ロールのB面に巻き皺が発生し易くなるので好ましくない。

【0027】PAN系炭素繊維紡績糸織物の厚さ方向の電気抵抗値は、後述する測定方法により測定して得られる電気抵抗値で $3.5 \text{ m}\Omega$ 以下が好ましく、通常は $0.5 \sim 3.5 \text{ m}\Omega$ である。

【0028】PAN系炭素繊維紡績糸織物の厚さは、高分子電解質型燃料電池用電極材とする場合は、 $0.20 \sim 0.50 \text{ mm}$ が好ましい。

【0029】PAN系炭素繊維紡績糸織物の厚さが 0.20 mm 未満の場合は、この炭素繊維紡績糸織物を高分子電解質型燃料電池用電極材として用いる場合、電極材の通電性は高いが、炭素化時、強度が低下する及び炭素微粉末が発生しやすいなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0030】PAN系炭素繊維紡績糸織物の厚さが $0.$

50mmを超える場合は、この炭素繊維紡績糸織物を高分子電解質型燃料電池用電極材として用いる場合、電極材の通電性が低く、電池性能が低下するので好ましくない。

【0031】PAN系炭素繊維紡績糸織物の目付は、60～150g/m²が好ましい。

【0032】PAN系炭素繊維紡績糸織物の目付が60g/m²より低い場合は、炭素繊維紡績糸織物の強度が低下するなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0033】PAN系炭素繊維紡績糸織物の目付が150g/m²を超える場合は、厚さ方向の電気抵抗値が増加するなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0034】PAN系炭素繊維紡績糸織物の高密度は、0.15～0.35g/cm³が好ましい。

【0035】PAN系炭素繊維紡績糸織物の高密度が0.15g/cm³未満の場合は、この炭素繊維紡績糸織物を高分子電解質型燃料電池用電極材とすると、電極材の通電性が低く、電池性能が低下するので好ましくない。

【0036】PAN系炭素繊維紡績糸織物の高密度が0.35g/cm³を超える場合は、この炭素繊維紡績糸織物を高分子電解質型燃料電池用電極材とすると、電極材の通電性は高いが、不活性ガス雰囲気下での加熱処理時、即ち炭素化時、強度が低下する及び炭素微粉末が発生し易いなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0037】本発明のPAN系炭素繊維紡績糸織物は、種々の方法で製造でき、特に制限がない。以下に好ましい製造方法の例を示す。

【0038】その一例は、PAN系酸化繊維紡績糸織物の一方の面のみを、濃度1～20質量%の樹脂水溶液によりコーティング処理し、樹脂の含浸深さが前記紡績糸織物厚さに対して5～35%のPAN系酸化繊維紡績糸織物を得る。その後、前記コーティング処理したPAN系酸化繊維紡績糸織物を、必要に応じて圧力0.5～10MPa、温度150～250℃で圧縮処理する。次いで、前記必要に応じて圧縮処理したPAN系酸化繊維紡績糸織物を、不活性ガス雰囲気下、温度1300～2500℃で0.5～10分間加熱処理する（炭素化）。

【0039】このPAN系炭素繊維紡績糸織物の製造方法において、原料のPAN系酸化繊維紡績糸織物は、種々の方法で製造でき、特に制限がない。

【0040】例えば、この原料のPAN系酸化繊維紡績糸織物は、PAN系酸化繊維のカットファイバーを混打綿加工後、カーディングしてスライバーを得、このスライバーを精紡加工して紡績糸を得、この紡績糸をシート状に製織加工することによって製造することができる。これらの加工方法は従来公知の方法が適宜採用できる。

【0041】まず、PAN系酸化繊維紡績糸織物の一方の面（片面）のみを、濃度1～20質量%の樹脂水溶液によりコーティング処理する。

【0042】紡績糸織物の片面のみのコーティング処理方法は、ローラーによる片面コート法、片面ナイフコート法等の方法が採用できる。

【0043】図1はローラーによる片面コート法の一例を示す概略説明図であり、図2は片面ナイフコート法の一例を示す概略説明図であり、図3はコーティング処理後のPAN系酸化繊維紡績糸織物の一例を示す模式的側面図である。

【0044】図1において、2はPAN系酸化繊維紡績糸織物であり、この紡績糸織物2を、上部ローラー4aと下部ローラー4bとの間を通過させる。下部ローラー4bの下半分は、樹脂浴6に張った樹脂水溶液8に浸っている。回転している下部ローラー4b表面に付着している樹脂水溶液8は紡績糸織物2の下面で紡績糸織物に転写される。図1において、10、12及び14は紡績糸織物搬送用ローラーである。

【0045】図2において、22はPAN系酸化繊維紡績糸織物であり、この紡績糸織物22を、漏斗状の樹脂浴24の下端と、ローラー26との間を通過させる。樹脂浴24に入れられた樹脂水溶液28は、樹脂浴24の下端において紡績糸織物22の上面にコーティングされる。樹脂コーティング後、紡績糸織物22を、ナイフ30の下端と、ローラー32との間を通過させる。過剰にコーティングされた樹脂は、ナイフ30の下端において除去される。図2において、34a及び34bは、それぞれ紡績糸織物搬送用の上部ローラー及び下部ローラーである。

【0046】以上のようにして樹脂コーティング処理した後の紡績糸織物は、図3に示すように、PAN系酸化繊維紡績糸織物42の上部において、樹脂コーティング層44を形成している。

【0047】コーティング処理用の樹脂水溶液としては、フッ素系樹脂、カルボキシメチルセルロース（CMC）等のセルロース系樹脂、アクリル系樹脂、ポリビニルアルコール（PVA）系樹脂などの水溶液又は乳濁液（エマルジョン）が好ましい。

【0048】樹脂水溶液の粘度は、樹脂の種類や濃度等によって変化するが、0.1～10Pa・s（100～10000センチポアズ）が好ましい。

【0049】樹脂水溶液の粘度が0.1Pa・s未満の場合は、樹脂が他方の面（反対面）へしみ出したり、含浸深さの上限を超えてしまい所定の含浸深さ範囲内に調整できなくなるので好ましくない。

【0050】樹脂水溶液の粘度が10Pa・sを超える場合は、PAN系酸化繊維紡績糸織物の表面に均一にコートできなくなるので好ましくない。

【0051】PAN系酸化繊維紡績糸織物を、耐熱材料や断熱材料等に応用する場合は、樹脂水溶液において、チタン及び珪素等の無機化合物、並びに、カーボンナノチューブ、カーボンウイスキー及びカーボンブラック等

の炭素微粒子などの添加物を樹脂量に対し1～50質量%加えてもよい。

【0052】上記樹脂以外の添加物の形状が粒子状の場合、その直径は0.01～10 μ mが好ましく、添加物の形状が繊維状の場合、その直径は0.01～20 μ m、長さは1.0～100 μ mが好ましい。

【0053】以上のようにしてPAN系酸化繊維紡績糸織物を樹脂水溶液でコーティング処理することにより、樹脂の含浸深さが紡績糸織物厚さに対して5～35%のPAN系酸化繊維紡績糸織物を得る。

【0054】樹脂の含浸深さが紡績糸織物厚さに対して5%未満の場合は、この酸化繊維紡績糸織物から得られる炭素繊維紡績糸織物の剛軟度Aが2mNcm未満になるので好ましくない。

【0055】樹脂の含浸深さが紡績糸織物厚さに対して35%を超える場合は、この酸化繊維紡績糸織物から得られる炭素繊維紡績糸織物の剛軟度Aが10mNcmを超えるので好ましくない。

【0056】上記コーティング処理後のPAN系酸化繊維紡績糸織物は、必要に応じ圧力0.5～10MPa、温度150～250℃で圧縮処理する。この必要に応じ圧縮処理された後のPAN系酸化繊維紡績糸織物は、不活性ガス雰囲気下、温度1300～2500℃で0.5～10分間加熱処理することにより即ち炭素化することにより目的とするPAN系炭素繊維紡績糸織物を得る。

【0057】上記の製造方法において、原料紡績糸織物としては、PAN系酸化繊維紡績糸織物に代わって、PAN系炭素繊維紡績糸織物を用いても良い。

【0058】この場合は、PAN系炭素繊維紡績糸織物の一方の面のみを、濃度1～20質量%の樹脂水溶液によりコーティング処理し、樹脂の含浸深さが前記紡績糸織物厚さに対して5～35%のPAN系炭素繊維紡績糸織物を得、前記コーティング処理後のPAN系炭素繊維紡績糸織物を、必要に応じて圧力0.5～10MPa、温度150～250℃で圧縮処理し、前記必要に応じて圧縮処理された後のPAN系炭素繊維紡績糸織物を、窒素ガス、二酸化炭素、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下、温度1300～2500℃で0.5～10分間加熱処理することになる。

【0059】以上の製造方法等で得られる本発明のPAN系炭素繊維紡績糸織物は、これを用いてロールにする場合、その紡績糸織物における剛軟度Aの面をロールの外方に向け、内直径70～350mmの芯材に巻回することにより、ロール内面(剛軟度Bの面)に巻き皺がない炭素繊維紡績糸織物ロールを得ることができる。

【0060】

【実施例】本発明を以下の実施例及び比較例により具体的に説明する。

【0061】以下の実施例及び比較例の条件により酸化

繊維紡績糸織物、及び炭素繊維紡績糸織物を作製した。原料酸化繊維、酸化繊維紡績糸織物、及び炭素繊維紡績糸織物の諸物性値を、以下の方法により測定した。

【0062】比重：液置換法(JIS R 7601、置換液：エチルアルコール)により測定した。

【0063】厚さ：直径30mmの円形圧板で200gの荷重(2.8kPa)時の厚さを測定した。

【0064】目付：酸化繊維紡績糸織物又は炭素繊維紡績糸織物の寸法及び質量から、単位面積当たりの質量を算出した。

【0065】嵩密度：上記条件により測定した厚さ及び目付から算出した。

【0066】剛軟度：JIS L 1096記載の方法(B法)に準拠して測定した。具体的には、炭素繊維紡績糸織物から、2cm×約15cmの試験片をたて方向及びよこ方向にそれぞれ5枚採取し、図4の概略側面図に示す試験機を用い、以下の手順で炭素繊維紡績糸織物の剛軟度を測定した。

【0067】まず、試験機本体52と移動台54の上面が一致するようにしてから、その上に試験片56及びウエイト58を取り付けた。ウエイト58は、試験片56上に試験機本体52と移動台54の境界からわずかに移動台54側に出るように置いた。次に、静かにハンドル60を回して移動台54を降下させ、試験片56の自由端が移動台54の境界から離れるときの δ の値をスケール62によって読んだ。

【0068】試験片56の単位面積当たりの質量(g/cm³)を量り、次の式

$$B_t = WL^4 / 8\delta$$

ここに、 B_t ：剛軟度(mN・cm)

W：試験片56の単位面積当たりの重力(mN/cm³)

L：試験片56の長さ(cm)

δ ：スケール62の読み(cm)

によって剛軟度(mN・cm)を求め、試験片56のたて方向及びよこ方向の各5枚合計10枚におけるA面及びB面それぞれについて剛軟度を測り、10枚の平均値を算出し、これらの値をそれぞれ剛軟度A及び剛軟度Bとした。図4において、64はバーニャであり、66は水準器である。

【0069】電気抵抗値：2枚の50mm角(厚さ10mm)の金メッキした電極に炭素繊維紡績糸織物の両面を圧力1MPaで挟み、両電極間の電気抵抗値(R(m Ω))を測定し、これをその厚さにおける抵抗値と表示した。

【0070】セル電圧：炭素繊維紡績糸織物を50mm角にカットし、これに触媒(Pt-Ru)を0.3mg/cm²担持させて、高分子電解質型燃料電池電極材を得た。高分子電解質膜(ナフィオン117)の両側に、上記50mm角にカットした電極材を接合してセルを構

成し、温度80℃、電流密度1.6 A/cm²においてセル電圧を測定した。

【0071】実施例1

表1に示すように、織度2.0 d t e x、比重1.39のPAN系酸化繊維のカットファイバー（カット長51 mm）を混打綿加工後、カーディングし、スライバーを得た。

【0072】上記スライバーを紡績系加工し、20番手PAN系酸化繊維紡績糸を作製した。この酸化繊維紡績糸を製織し、織り形態：平織、紡績糸打込み本数15本/cm、目付150 g/m²、厚さ0.39 mm、嵩密度0.38 g/cm³のPAN系酸化繊維紡績糸織物を得た。

【0073】このPAN系酸化繊維紡績糸織物を、PVA水溶液（濃度2.0質量%）により片面（B面）のみを図1に示すローラーによる片面コート装置を用いてコーティング処理し、PVAの含浸深さが紡績糸織物厚さに対して20%のPAN系酸化繊維紡績糸織物を得た。

【0074】このコーティング処理後のPAN系酸化繊維紡績糸織物を、圧力1 MPa、温度180℃で圧縮処理した。

【0075】この圧縮処理後のPAN系酸化繊維紡績糸織物を、窒素雰囲気下の炭素化装置に連続的に通して、処理温度1700℃で2分間炭素化し、PAN系炭素繊維紡績糸織物を得た。

【0076】このPAN系炭素繊維紡績糸織物は、表1に示すように目付が89 g/m²、厚さが0.40 mm、嵩密度が0.22 g/cm³、電気抵抗値が2.3 mΩ、セル電圧が0.71 Vであった。更に、剛軟度Aが4 mNcm、剛軟度Bが24 mNcm、剛軟度比B/Aが6.0であり、且つA面を外側、B面を内側にして直径3 in（76.2 mm）の紙管に巻回した後の皺の発生はなく、良好な物性の紡績糸織物であった。

【0077】実施例2

実施例1のPAN系酸化繊維紡績糸織物を、PVA水溶液（濃度5.0質量%）により片面（B面）のみを図1に示すローラーによる片面コート装置を用いてコーティング処理し、PVAの含浸深さが紡績糸織物厚さに対して20%のPAN系酸化繊維紡績糸織物を得た。

【0078】このコーティング処理後のPAN系酸化繊維紡績糸織物を、圧力5 MPa、温度200℃で圧縮処理した。

【0079】この圧縮処理後のPAN系酸化繊維紡績糸織物を、窒素雰囲気下の炭素化装置に連続的に通して、処理温度1700℃で2分間炭素化し、PAN系炭素繊維紡績糸織物を得た。

【0080】得られたPAN系炭素繊維紡績糸織物は、表1に示すように目付が91 g/m²、厚さが0.32 mm、嵩密度が0.28 g/cm³、電気抵抗値が2.2 mΩ、セル電圧が0.73 Vであった。更に、剛軟度Aが4 mNcm、剛軟度Bが55 mNcm、剛軟度比B/Aが14.8であり、且つA面を外側、B面を内側にして直径3 in（76.2 mm）の紙管に巻回した後の皺の発生はなく、良好な物性の紡績糸織物であった。

【0081】実施例3

実施例1のPAN系酸化繊維紡績糸織物を、PVA水溶液（濃度10.0質量%）により片面（B面）のみを図1に示すローラーによる片面コート装置を用いてコーティング処理し、PVAの含浸深さが紡績糸織物厚さに対して18%のPAN系酸化繊維紡績糸織物を得た。

【0082】このコーティング処理後のPAN系酸化繊維紡績糸織物を、圧力1 MPa、温度180℃で圧縮処理した。

【0083】この圧縮処理後のPAN系酸化繊維紡績糸織物を、窒素雰囲気下の炭素化装置に連続的に通して、処理温度1700℃で2分間炭素化し、PAN系炭素繊維紡績糸織物を得た。

【0084】得られたPAN系炭素繊維紡績糸織物は、表1に示すように目付が93 g/m²、厚さが0.31 mm、嵩密度が0.30 g/cm³、電気抵抗値が2.0 mΩ、セル電圧が0.74 Vであった。更に、剛軟度Aが5 mNcm、剛軟度Bが195 mNcm、剛軟度比B/Aが39.0であり、且つA面を外側、B面を内側にして直径3 in（76.2 mm）の紙管に巻回した後の皺の発生はなく、良好な物性の紡績糸織物であった。

【0085】

【表1】

表 1

| 実施例 No | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 |
|---------------------------|--------------------------|------------|--------|--------|
| 原料 酸化 繊維 | 織度 (dtex) | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | 比重 | 1.39 | 1.39 | 1.39 |
| | カット長 (mm) | 51 | 51 | 51 |
| 酸化 繊維 紡績 糸織 物 | 紡績糸番手 | 20 | 20 | 20 |
| | 織り形態 | 平織 | 平織 | 平織 |
| | 紡績糸打込本数(本/cm) | 15 | 15 | 15 |
| | 目付 (g/m ²) | 150 | 150 | 150 |
| | 厚さ (mm) | 0.39 | 0.39 | 0.39 |
| | 嵩密度 (g/cm ³) | 0.38 | 0.38 | 0.38 |
| 樹脂 処 理 | 樹脂処理方法 | | 片面コート法 | 片面コート法 |
| | A 部 | 樹脂種類 | 処理なし | 処理なし |
| | | 樹脂濃度 (質量%) | - | - |
| | | 含浸深さ (%) | - | - |
| | B 部 | 樹脂種類 | PVA | PVA |
| | | 樹脂濃度 (質量%) | 2.0 | 10.0 |
| | | 含浸深さ (%) | 20 | 18 |
| 圧縮 処理 | 圧力 (MPa) | 1 | 5 | 1 |
| | 温度 (℃) | 180 | 200 | 180 |
| 炭素 繊維 紡績 糸織 物 | 目付 (g/m ²) | 89 | 91 | 93 |
| | 厚さ (mm) | 0.40 | 0.32 | 0.31 |
| | 嵩密度 (g/cm ³) | 0.22 | 0.28 | 0.30 |
| | 剛軟度 A (mNcm) | 4 | 4 | 5 |
| | 剛軟度 B (mNcm) | 24 | 55 | 195 |
| | 剛軟度比 B/A | 6.0 | 14.8 | 39.0 |
| | 巻き皺発生状態 | 発生なし | 発生なし | 発生なし |
| | 電気抵抗値 (mΩ) | 2.3 | 2.2 | 2.0 |
| セル電圧 (V) | | 0.71 | 0.73 | 0.74 |

【0086】比較例1

実施例1のPAN系酸化繊維紡績糸織物を、CMC水溶液（濃度15.0質量%）により片面（B面）のみを図1に示すローラーによる片面コート装置を用いてコーティング処理し、CMCの含浸深さが紡績糸織物厚さに対して15%のPAN系酸化繊維紡績糸織物を得た。

【0087】このコーティング処理後のPAN系酸化繊維紡績糸織物を、圧力1MPa、温度180℃で圧縮処理した。

【0088】この圧縮処理後のPAN系酸化繊維紡績糸織物を、窒素雰囲気下の炭素化装置に連続的に通して、処理温度1700℃で2分間炭素化し、PAN系炭素繊維紡績糸織物を得た。

【0089】得られたPAN系炭素繊維紡績糸織物は、表2に示すように目付が95g/m²、厚さが0.30mm、嵩密度が0.32g/cm³、電気抵抗値が3.

8mΩ、セル電圧が0.65Vであった。更に、剛軟度Aが5mNcm、剛軟度Bが240mNcm、剛軟度比B/Aが48.0であり、且つA面を外側、B面を内側にして直径3in（76.2mm）の紙管に巻回した後、皺が発生し、良好な物性の紡績糸織物ではなかった。

【0090】比較例2

実施例1のPAN系酸化繊維紡績糸織物において、浸漬法によるコート装置を用いて、まず一方の面（A面）をPVA水溶液（濃度1.0質量%）に浸漬し、A面におけるPVAの含浸深さを紡績糸織物厚さに対して25%にした。次に他方の面（B面）をPVA水溶液（濃度5.0質量%）に浸漬し、B面におけるPVAの含浸深さを紡績糸織物厚さに対して20%にし、A面、B面それぞれがコーティング処理されたPAN系酸化繊維紡績糸織物を得た。

【0091】このコーティング処理後のPAN系酸化繊維紡績糸織物を、圧力5MPa、温度200℃で圧縮処理した。

【0092】この圧縮処理後のPAN系酸化繊維紡績糸織物を、窒素雰囲気下の炭素化装置に連続的に通して、処理温度1700℃で2分間炭素化し、PAN系炭素繊維紡績糸織物を得た。

【0093】得られたPAN系炭素繊維紡績糸織物は、表2に示すように目付が87g/m²、厚さが0.35

mm、嵩密度が0.25g/cm³、電気抵抗値が3.6mΩ、セル電圧が0.65Vであった。更に、剛軟度Aが65mNcm、剛軟度Bが65mNcm、剛軟度比B/Aが1.0であり、且つA面を外側、B面を内側にして直径3in(76.2mm)の紙管に巻回した後、皺が発生し、良好な物性の紡績糸織物ではなかった。

【0094】

【表2】

表2

| 比較例No | | 比較例1 | 比較例2 |
|---------------------------|--------------------------|------------|--------|
| 原料 | 織度 (dtex) | 2.0 | 2.0 |
| | 酸化 比重 | 1.39 | 1.39 |
| | 繊維 カット長 (mm) | 51 | 51 |
| 酸化 繊維 紡績 糸織 物 | 紡績糸番手 | 20 | 20 |
| | 織り形態 | 平織 | 平織 |
| | 紡績糸打込本数(本/cm) | 15 | 15 |
| | 目付 (g/m ²) | 150 | 150 |
| | 厚さ (mm) | 0.39 | 0.39 |
| | 嵩密度 (g/cm ³) | 0.38 | 0.38 |
| 樹脂 処 理 | 樹脂処理方法 | | 片面コート法 |
| | A部 | 樹脂種類 | 処理なし |
| | | 樹脂濃度 (質量%) | PVA |
| | | 含浸深さ (%) | 1.0 |
| | B部 | 樹脂種類 | 25 |
| | | 樹脂濃度 (質量%) | CMC |
| | | 含浸深さ (%) | PVA |
| 圧縮 処理 | 圧力 (MPa) | 1 | 5 |
| | 温度 (℃) | 180 | 200 |
| 炭素 繊維 紡績 糸織 物 | 目付 (g/m ²) | 95 | 87 |
| | 厚さ (mm) | 0.30 | 0.35 |
| | 嵩密度 (g/cm ³) | 0.32 | 0.25 |
| | 剛軟度A (mNcm) | 5 | 65 |
| | 剛軟度B (mNcm) | 240 | 65 |
| | 剛軟度比B/A | 48.0 | 1.0 |
| | 巻き皺発生状態 | 多数発生 × | 多数発生 × |
| | 電気抵抗値 (mΩ) | 3.8 × | 3.6 × |
| | セル電圧 (V) | 0.65 × | 0.65 × |

【0095】

【発明の効果】本発明のPAN系炭素繊維紡績糸織物は、一方の面と他方の面との剛軟度を所定範囲にしたので、これをロールにした場合、その表面に皺を生じない。

【0096】本発明のPAN系炭素繊維紡績糸織物の製造方法は、PAN系酸化繊維紡績糸織物の片面に樹脂水

溶液を含浸、乾燥させた後、炭素化するもので、簡単な操作で本発明のPAN系炭素繊維紡績糸織物を製造できる。

【0097】更に、上記PAN系炭素繊維紡績糸織物における剛軟度Aの面を巻回時の外面として、前記紡績糸織物が巻回されてなる炭素繊維紡績糸織物ロールは、ロール内面(剛軟度Bの面)に巻き皺がなく、紡績糸織物

の製品としての品位が高く、製品率も高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】ローラーによる片面コート法の一例を示す概略説明図である。

【図2】片面ナイフコート法の一例を示す概略説明図である。

【図3】樹脂コーティング処理後のPAN系酸化繊維紡績糸織物の一例を示す模式的側面図である。

【図4】炭素繊維紡績糸織物の剛軟度を測定するための試験機の一例を示す概略説明図である。

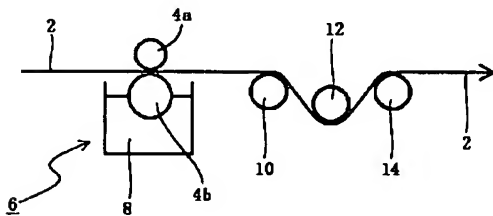
【図5】従来のPAN系炭素繊維紡績糸織物ロールの一例を示す概略平面図である。

【符号の説明】

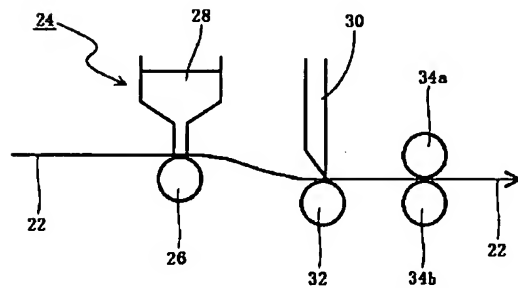
- 2 PAN系酸化繊維紡績糸織物
- 4a 上部ローラー
- 4b 下部ローラー
- 6 樹脂浴
- 8 樹脂水溶液
- 10、12、14 紡績糸織物搬送用ローラー
- 22 PAN系酸化繊維紡績糸織物
- 24 漏斗状の樹脂浴
- 26 ローラー
- 28 樹脂水溶液

- 30 ナイフ
- 32 ローラー
- 34a 紡績糸織物搬送用の上部ローラー
- 34b 紡績糸織物搬送用の下部ローラー
- 42 PAN系酸化繊維紡績糸織物
- 44 樹脂コーティング層
- 52 試験機本体
- 54 移動台
- 56 試験片
- 58 ウェイト
- 60 ハンドル
- 62 スケール
- 64 バーニヤ
- 66 水準器
- L 試験片の長さ
- δ スケールの読み
- 72 PAN系炭素繊維紡績糸織物ロール
- 74 芯材
- 76 PAN系炭素繊維紡績糸織物
- 78 PAN系炭素繊維紡績糸織物ロールの内側表面
- 80 巻き数
- P PAN系炭素繊維紡績糸織物ロール中心

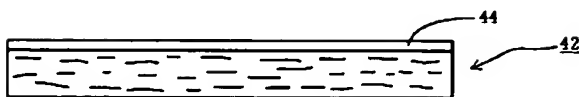
【図1】



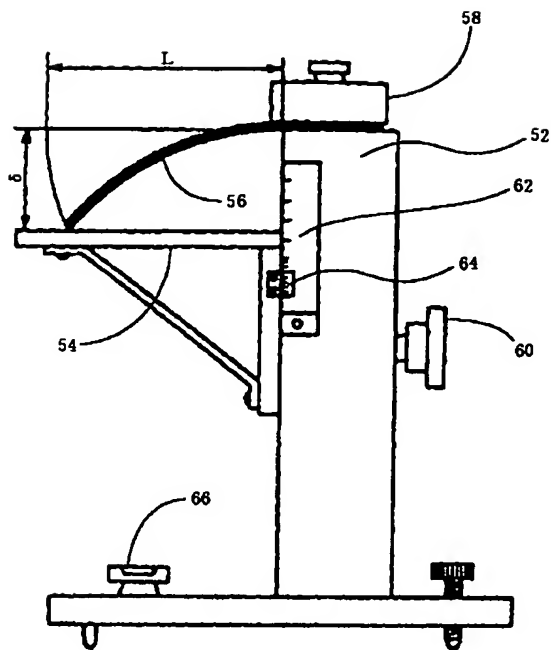
【図2】



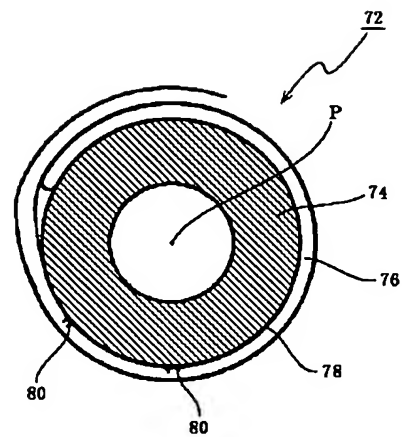
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
D 0 6 M 101:40

識別記号

F I
D 0 6 M 101:40

特許コード(参考)

(72)発明者 高見 祐介
静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナ
ックス株式会社内

Fターム(参考) 4L033 AA05 AA09 AB05 AC12 AC15
CA29
4L037 CS02 CS03 CS04 FA02 FA15
PA53 PC05 PG04 UA02
4L048 AA05 AA16 AA33 AA44 AA53
AB01 AC13 AC14 CA02 CA05
CA06 CA11 CA15 DA24
5H026 AA06 BB01 BB04 CX03 EE05
EE18 HH02 HH03 HH05 HH06
HH08 HH10